

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-207098  
(43)Date of publication of application : 31.07.2001

(51)Int.CI. C09D 11/02

---

(21)Application number : 2000-021083 (71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD  
(22)Date of filing : 31.01.2000 (72)Inventor : YOSHIHIRO YASUO  
NAKANO KAORI  
ARIKAWA AKIRA  
IIDA YASUHARU

---

## (54) ACTIVE ENERGY RAY CURABLE INKJET INK

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an inkjet ink which improves the dispersibility of a pigment and has good dispersion stability and discharge stability at a nozzle, and an active energy ray curable inkjet ink whose recorded products have high transparency and which can be quickly dried even with a nonpermeable medium to be recorded to obtain recorded products having good durability, and further, excels in gloss.

SOLUTION: This active energy ray curable inkjet ink contains a pigment, a compound having two or more ethylenic double bonds, N-vinylformamide and, in addition, a pigment dispersing agent, a photopolymerization initiator, an ethylenic double bond-free resin, and a solvent.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-207098

(P2001-207098A)

(43)公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 D 11/02

識別記号

F I  
C 0 9 D 11/02

テ-マコ-ト(参考)  
4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-21083(P2000-21083)

(22)出願日 平成12年1月31日 (2000.1.31)

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 吉廣 泰男

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 中野 香緒里

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 有川 晶

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ

(57)【要約】

【課題】顔料の分散性が向上し、分散安定性およびノズルでの吐出安定性が良好なインクジェットインキを得ることを目的とする。又、記録物は透明性が高く、非浸透性の被記録体においても速やかな乾燥ができ、良好な記録物の耐性が得られ、また、光沢が優れる活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを提供する。

【解決手段】顔料、エチレン性二重結合を2個以上含有する化合物およびN-ビニルホルムアミド、更に、顔料分散剤、光重合開始剤、エチレン性二重結合不含の樹脂、溶剤を含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料、エチレン性二重結合を2個以上含有する化合物およびN-ビニルホルムアミドを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【請求項2】 更に、顔料分散剤を含むことを特徴とする請求項1記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【請求項3】 更に、光重合開始剤を含むことを特徴とする請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【請求項4】 更に、エチレン性二重結合不含の樹脂を含むことを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【請求項5】 顔料が、平均粒径10～200nmの微細顔料であることを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【請求項6】 顔料分散剤が、顔料誘導体であることを特徴とする請求項2ないし5いずれか記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。

【請求項7】 25°Cでの粘度が5～50mPa・sであることを特徴とする請求項1ないし6いずれか記載のインクジェットインキ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ノズルでの吐出安定性、被記録媒体への密着性、耐溶剤性および耐水性の良好な活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、耐水性の良好なインクジェットインキとしては、油溶性染料を高沸点溶剤に分散しない溶解したもの、油溶性染料を揮発性の溶剤に溶解したものがあるが、染料は耐光性等の諸耐性で顔料に劣るため、着色剤として顔料を用いたインキが望まれている。しかしながら、顔料を安定して有機溶剤に分散することは困難であり、安定な分散性および吐出性を確保することも難しい。一方、高沸点溶剤を用いたインキは、非吸収性の受像体においては、インキ中の溶剤が揮発せず、溶剤の蒸発による乾燥は困難なので、非吸収性の基材への印字は不可能である。

【0003】 挥発性の有機溶剤を用いたインキにおいては、使用する樹脂の密着性および溶剤の揮発によって非吸収性の基材においても良好な印字を形成することができる。しかしながら、揮発性の溶剤がインキの主成分となるためヘッドのノズル面において溶剤の揮発による乾燥が非常に早く、頻繁なメンテナンスを必要とする。また、インキは本質的に溶剤に対する再溶解性が必要とされるため、溶剤に対する耐性が十分得られないことがある。

る。

【0004】 このような特性を満足させるため、揮発性のないモノマー類を使用して、ヘッドでの乾燥を防ぎ、その一方、活性エネルギー線を与えることで硬化させる型のインキの利用もおこなわれている。このようなインキは、例えば、特開昭62-64874号公報、特開昭58-32674号公報等に公開されている。これらのインキは、主に、コンティニュアタイプのプリンターにて使用されるものであり、インキの粘度としては、3～5mPa・s程度のものである。また、このプリンターは、インキを連続的に吐出するため揮発性の溶剤を多量に併用することができ、インキの粘度調整、揮発性の付与も比較的の用意に調整できる。

【0005】 しかしながら、ビエゾ素子によるオンドマンド方式のプリンターにおいては、揮発性の溶剤を多量に使用することはメンテナンスの頻度を増やし、また、プリンター内のインキ接触材料の溶解膨潤という問題を誘発しやすくなる。また、揮発溶剤は、消防法でいう危険物による制約も大きくなる。そこで、ビエゾ素子を用いるオンドマンドタイププリンターにおいては、揮発性溶剤の少ないインキとする必要がある。しかしながら、活性エネルギー線硬化型のインキに用いる材料は比較的、粘度の高い材料であり、従来のプリンターにて吐出できるようなインキを設計することは困難であった。また、着色剤として顔料を用いたインキは透明性が低いため、オーバーヘッドプロジェクター等の透明基材への画像形成において染料を用いたインキ並みの透明性を発現することがなかなか十分できなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、活性エネルギー線硬化性化合物に顔料を分散させたインクジェットにおいて、顔料の分散性が向上し、分散安定性およびノズルでの吐出安定性が良好なインクジェットインキを得ることを目的とする。又、本発明は、記録物は透明性が高く、非浸透性の被記録体においても速やかな乾燥ができ、良好な記録物の耐性が得られ、また、光沢が優れる活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、顔料、エチレン性二重結合を2個以上含有する化合物およびN-ビニルホルムアミドを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。

【0008】 又、本発明は、更に、顔料分散剤を含むことを特徴とする上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。又、本発明は、更に、光重合開始剤を含むことを特徴とする上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。又、本発明は、更に、エチレン性二重結合不含の樹脂を含むことを特徴とする

上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。

【0009】又、本発明は、顔料が、平均粒径10～200nmの微細顔料であることを特徴とする上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。又、本発明は、顔料分散剤が、顔料誘導体であることを特徴とする上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。又、本発明は、25°Cでの粘度が5～50mPa·sであることを特徴とする上記インクジェットインキに関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェットインキに含まれる顔料は、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無彩色の顔料または有彩色の有機顔料が使用できる。有機顔料としては、トライジンレッド、トライジンマルーン、ハンザエロー、ベンジンエロー、ピラゾロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、バーマントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建染染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系有機顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系有機顔料、ベリレンレッド、ベリレンスカーレットなどのベリレン系有機顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系有機顔料、ピラヌスロンレッド、ピラヌスロンオレンジなどのピラヌスロン系有機顔料、チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、キノフタロンエローなどのキノフタロン系有機顔料、イソインドリンエローなどのイソインドリン系有機顔料、その他の顔料として、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチレンエロー、ベリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等が挙げられる。

【0011】有機顔料をカラーインデックス(C.I.)ナンバーで例示すると、C.I.ピグメントエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、125、128、129、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、166、168、185、C.I.ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、C.I.ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、177、180、192、202、206、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、C.I.ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、C.I.ピグメントブルー15、15:1、1

5:3、15:4、15:6、22、60、64、C.I.ピグメントグリーン7、36、C.I.ピグメントブラウン23、25、26等が挙げられる。

【0012】上記顔料の中で、キナクリドン系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、イソインドリノン系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、キノフタロン系有機顔料、イソインドリン系有機顔料等は耐光性が優れているため好ましい。有機顔料は、レーザ散乱による測定値で平均粒径10～200nmの微細顔料であることが好ましい。顔料の平均粒径が10nm未満の場合は、粒径が小さくなることによる耐光性の低下が生じ、200nmを越える場合は、分散の安定維持が困難になり、顔料の沈澱が生じやすくなる。

【0013】有機顔料の微細化は下記の方法で行うことができる。すなわち、有機顔料、有機顔料の3重量倍以上の水溶性の無機塩および水溶性の溶剤の少なくとも3つの成分からなる混合物を粘土状の混合物とし、ニーダー等で強く練りこんで微細化したのち水中に投入し、ハイスピードミキサー等で攪拌してスラリー状とする。次いで、スラリーの濾過と水洗を繰り返して、水溶性の無機塩および水溶性の溶剤を除去する。微細化工程において、樹脂、顔料分散剤等を添加してもよい。水溶性の無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。これらの無機塩は、有機顔料の3重量倍以上、好ましくは20重量倍以下の範囲で用いる。無機塩の量が3重量倍よりも少ないと、所望の大きさの処理顔料が得られない。また、20重量倍よりも多いと、後の工程における洗浄処理が多大であり、有機顔料の実質的な処理量が少なくなる。

【0014】水溶性の溶剤は、有機顔料と破碎助剤として用いられる水溶性の無機塩との適度な粘土状態をつくり、充分な破碎を効率よく行うために用いられ、水に溶解する溶剤であれば特に限定されないが、混練時に温度が上昇して溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から沸点120～250°Cの高沸点の溶剤が好ましい。水溶性溶剤としては、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブロキシエタノール、2-(イソベンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液体ポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-ブロバノール、1-エトキシ-2-ブロバノール、ジブロビレングリコール、ジブロビレングリコールモノメチルエーテル、ジブロビレングリコールモノエチルエーテル、低分子量ポリブロビレングリコール等が挙げられる。

【0015】本発明において顔料は、十分な濃度および十分な耐光性を得るため、インクジェットインキ中に3

～15重量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0016】本発明のエチレン性不飽和二重結合を2個以上有する化合物としては、プレポリマー、オリゴマー等と称されているものを含み、具体的には、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリ(2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート)トリアクリレート、プロポキシレートグリセリルトリアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート等が挙げられる。これら化合物は、一種または必要に応じて二種以上用いてもよい。これらのエチレン性二重結合を2個以上有する化合物は、インキの硬化速度、インキ皮膜の架橋密度を増大させ、又、インキ皮膜の耐水性、硬度、光沢など向上させることができる。エチレン性二重結合を2個以上有する化合物はインキ中20～70重量%用いることが好ましい。

【0017】本発明のインクジェットインキに使用されるN-ビニルホルムアミドは、光重合性に優れ、良好な硬化性、基材に対する密着性を示し、又、粘度が非常に低く、プレポリマー、顔料分散剤、光重合開始剤等のインキ中の他の成分をよく溶解するため顔料を良好に分散し、粘度を低く保つことができる。N-ビニルホルムアミドはインキ中20～60重量%用いることが好ましい。

【0018】又、本発明のインクジェットインキには、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソホルニルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート等のエチレン性二重結合を一つ有する化合物(モノマー)を含有させてもよい。これらのモノマーは、室温でのインキの乾燥を抑える一方、被記録体における硬化スピードが速く、また、高速吐出性のヘッドに追随する流動特性を有するものが好ましい。又、高沸点のモノマーは、顔料の分散媒体となり、ノズル先端でのインキの固着を防止する働きをするため好ましい。

【0019】本発明においてエチレン性二重結合を一つ以上含む化合物はN-ビニルホルムアミドを含めてインキ中40～90重量%含有させることが好ましい。本発明において活性エネルギー線として紫外線を使用するときは、光重合開始剤をインキ中に配合する。

【0020】光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、4, 4-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジエチルチオキサントン、2-メチル-1-(4-メチルチオ)フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェ

ニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシリーフェニルケトン、ビス-2, 6-ジメトキシベンゾイル-2, 4, 4-トリメチルベンチルfosfinオキサイド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブロパン-1-オン、2, 2-ジメチル-2-ヒドロキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンジル-ジフェニルfosfinオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等が挙げられる。光重合開始剤と併用して、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、ベンチル4-ジメチルアミノベンゾエート等の光促進剤が使用してもよい。

【0021】本発明のインクジェットインキには、インキの経時での安定性、記録装置内での機上の安定性を高めるため、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、t-ブチルカテコール、ビロガロール等の芳香族誘導体等をインキ中0.01～5重量%配合することが好ましい。

【0022】本発明の顔料分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアマイドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアマイドと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオニン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、顔料誘導体等を挙げることができる。

【0023】顔料分散剤の具体例としては、BYK-Chemie社製「Anti-Terra-U(ポリアミノアマイド磷酸塩)」、「Anti-Terra-203/204(高分子量ポリカルボン酸塩)」、「Disperryk-101(ポリアミノアマイド磷酸塩と酸エステル)」、「107(水酸基含有カルボン酸エステル)」、「110(酸基を含む共重合物)」、「130(ポリアミド)」、「161, 162, 163, 164, 165, 166, 170(高分子共重合物)」、「400」、「Bykumen」(高分子量不飽和酸エステル)、「BYK-P104, P105(高分子量不飽和酸ポリカルボン酸)」、「P104S, 240S(高分子量不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン系)」、「Lactimon(長鎖アミンと不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン)」が挙げられる。

【0024】また、Efka CHEMICALS社製「エフカ44, 46, 47, 48, 49, 54, 63, 64, 65, 66, 71, 701, 764, 766」、「エフカポリマー100(変性ポリアクリレート)」、「50(脂肪族系変性ポリマー)」、「400, 401, 40

2、403、450、451、452、453(変性ポリアクリレート)、745(銅フタロシアニン系)」、共栄社化学社製「フローレン TG-710(ウレタンオリゴマー)、「フローノンSH-290、SP-1000」、「ポリフローNo. 50E、No. 300(アクリル系共重合物)」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874(高分子分散剤)、#2150(脂肪族多価カルボン酸)、#7004(ポリエーテルエステル型)」が挙げられる。

【0025】さらに、花王社製「デモールRN、N(ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩)、MS、C、SN-B(芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩)、EP」、「ホモグノールL-18(ポリカルボン酸型高分子)、「エマルゲン920、930、931、935、950、985(ポリオキシエ\*

P-[X-Y-Z-N(R<sub>1</sub>)R<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

(式中、Pは有機色素残基であり、Xは、S、C、N、O、Hから選ばれる2~15個の原子で構成される化学的に合理的な組合せからなる2価の結合基であり、Yは、直接結合、-NR-(但し、RはHまたは炭素数1~18のアルキル基)または-O-であり、Zは炭素数1~6のアルキレン基であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立の置換されていてもよい炭素数1~18のアルキル基(はR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とで複素環を形成してもよい。)であり、nは1~3の整数を表す。)

【0027】有機色素残基Pとして具体的には、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンズイミダゾール系、アントラキノン系、ペリレン系、ペリノン系、チオインシゴ系、ジオキサン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、トリフェニルメタン系、金属錯塩系などの色素残基が挙げられる。

【0028】Xとしては例えば、-SO<sub>2</sub>-、-CO-※

#### 有機色素残基

- a : C.I.ビグメントブルー-15
- b : C.I.ビグメントエロー-24
- c : C.I.ビグメントバイオレット19
- d : C.I.ビグメントブルー-15
- e : C.I.ビグメントエロー-83
- f : C.I.ビグメントエロー-108
- g : C.I.ビグメントバイオレット19

【0031】本発明の顔料分散剤はインキ中に0.1~1.0重量%の範囲で分散剤を含有させることができ。又、これらの顔料分散剤は、上述した顔料の微細化工程中に添加してもよい。

【0032】本発明のインクジェットインキは、固着分を調整する等の目的のため、有機溶剤を使用することができる。この有機溶剤は、活性エネルギー線硬化性化合物とともに顔料を分散する媒体であり、樹脂の溶解剤および粘度の調整剤、乾燥の調整剤としても機能する。しかししながら、本発明では、非浸透性の被記録体において

\*チレンノニルフェニルエーテル)、「アセタミン24(ココナツアミンアセテート)、86(ステアリルアミンアセテート)」、ゼネカ社製「ソルスバーズ5000(フタロシアニンアンモニウム塩系)、13240、13940(ポリエステルアミン系)、17000(脂肪酸アミン系)、24000」、日光ケミカル社製「ニッコールT106(ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-IEX(ポリオキシエチレンモノステアレート)、Hexagline 4-0(ヘキサグリセリルテトラオレート)」等が挙げられる。

【0026】顔料誘導体としては、顔料分子骨格にフタルイミドメチル基、アミノ基、トリアジン基等の顔料分散に有効な官能基を導入したものである。好みくは、下記一般式(1)で示される顔料誘導体を使用する。

一般式(1)

※-、-CH<sub>2</sub>-、-、-CH<sub>2</sub>S-、-CR、H<sub>2</sub>O-、-COO-、-NH-、-CH<sub>2</sub>NHC(=O)CH-、またはこれらの組合せが挙げられるが、なかでも-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-CH<sub>2</sub>-が好み。又、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とで複素環を形成した場合、該複素環の炭素以外の構成元素としてはN、O、Sが挙げられる。

【0029】なお、有機顔料の分子骨格と顔料誘導体におけるPの分子骨格とは必ずしも一致している必要はないが、通常色相の関係から同一の系のものを組み合わせ、特に青色顔料に対してはフタロシアニン系残基、赤色顔料に対してはキナクリドン系残基、黄色顔料に対してはベンズイミダゾール系残基を組み合わせることが好み。

【0030】顔料誘導体として具体的には、下記a~qが挙げられる。

#### 置換基

- SO<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>
- SO<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>
- SO<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>
- CH<sub>2</sub>S-CH<sub>2</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>
- SO<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>
- CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>
- CH<sub>2</sub>S-CH<sub>2</sub>N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>

て、画像の凹凸を少なくするために用いることが好み。なかでも、沸点120℃以下の有機溶剤は、顔料の分散媒体となり、固着用樹脂の良好な溶解剤の働きをするため好適に用いられる。又、非浸透性の非記録媒体において、低沸点の溶剤は、乾燥速度を向上させるために用いる事もできる。

【0033】有機溶剤としては、アルコール系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、高級脂肪酸系溶剤、カルビトル系溶剤、セロソルブ系溶剤、高級脂肪酸エステル系溶

剤等が挙げられる。アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、ブロバノール、ブタノール等が挙げられる。芳香族炭化水素系溶剤としては、トルエン、キシレン等が挙げられる。ケトン系溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等が挙げられる。エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。

【0034】有機溶剤は、インキ中に0～30重量%の範囲で含まれることが好ましい。これらの溶剤は、単独で用いることができるが、粘度の調整、非浸透性媒体でのドットの形成および乾燥性、紙への染み込みの調整、ヘッドおよびプリンターのインキ接液系との濡れ性の調整等を行うため、2種以上併用することもできる。

【0035】本発明のインクジェットインキには、インキの被記録媒体への密着性を向上させるため、あるいは被記録媒体でのインキのドットの広がりの調整等を目的として、上記活性エネルギー線硬化性化合物および/または有機溶剤に溶解するエチレン性二重結合を有しない樹脂を含有させることができ、熱硬化性または熱可塑性樹脂をインキの一部に用いることもできる。これらは、活性エネルギー線硬化性化合物との相溶性に優れた樹脂が使用できる。

【0036】樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース誘導体(例えば、エチルセルロース、酢酸セルロース、ニトロセルロース)、塩ビ-酢ビ共重合体、ポリアマイド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ブタジエン-アクリルニトリル共重合体、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレン-マレイン酸系樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル系樹脂、エチレン-酢ビ系樹脂、石油樹脂、クマロンインデン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ系樹脂、セルロース系樹脂、塩酢ビ系樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、ブチラール樹脂、シリコン樹脂、マレイン酸樹脂、フル酸樹脂等が挙げられる。

【0037】本発明のインクジェットインキは、活性エ\*

表Iの濃縮液

トリメチロールプロパントリアクリレート	40部
N-ビニルホルムアミド	27.7部
イルガキュア-907	25.7部
イソプロピルチオキサントン	6部
	3部

このインキは、ビエゾヘッドを有するプリンタにて印字後、乾燥、硬化をUV照射装置(超高压水銀灯出力120Wにて)コンベアースピード20m/minの条件で

\* ネルギー線硬化性化合物、必要に応じ樹脂、有機溶剤、顔料分散剤と共に、顔料をサンドミル等の通常の分散機を用いてよく分散することにより製造される。予め顔料高濃度の濃縮液を作成しておいて活性エネルギー線硬化性化合物で希釈することが好ましい。通常の分散機による分散においても充分な分散が可能であり、このため、過剰な分散エネルギーがかからず、多大な分散時間を必要としないため、インキ成分の分散時の変質を招きにくく、安定性に優れたインキが調製される。インキは、孔径3μm以下さらには、1μ以下のフィルターにて濾過することが好ましい。

【0038】本発明のインクジェットインキは、25°Cでの粘度が5～50mPa·sと高めに調整することが好ましい。25°Cでの粘度が5～50mPa·sのインキは、特に通常の4～10KHzの周波数を有するヘッドから、10～50KHzの高周波数のヘッドにおいても安定した吐出特性を示す。粘度が5mPa·s未満の場合は、高周波数のヘッドにおいて、吐出の追随性の低下が認められ、50mPa·sを越える場合は、加熱による粘度の低下機構をヘッドに組み込んだとしても吐出そのものの低下を生じ、吐出の安定性が不良となり、全く吐出できなくなる。

【0039】また、本発明のインクジェットインキは、ビエゾヘッドにおいては、10μS/cm以下の電導度とし、ヘッド内部での電気的な腐食のないインキとすることが好ましい。また、コンティニュアスタイルにおいては、電解質による電導度の調整が必要であり、この場合には、0.5mS/cm以上の電導度に調整する必要がある。

【0040】

【実施例】以下、実施例に基づいて説明する。例中の部および%は、重量部および重量%をそれぞれ示す。

【実施例1～8】表Iに示す原料をサンドミルに入れて4時間分散を行い、インクジェット用濃縮液を作製した。次いで、プロペラ型の羽根を有する攪拌機で、下記組成の混合物を30分混合分散後、3μmのメンブランフィルターで加圧濾過し、インクジェットインキを得た。

おこなった。

【0041】

【表I】

11

12

	1	2	3	4	5	6	7	8
<u>P 1</u>	20							
<u>P 2</u>		20						
<u>P 3</u>			20					
<u>P 4</u>				20				
<u>P 5</u>					20			
<u>P 6</u>						20		
<u>P 7</u>							20	
<u>P 8</u>								20
<u>NVF</u>	30	30	30	30	30	30	30	30
<u>TPGDA</u>			10		10	15		
<u>TMPTA</u>	35	20	15	20	15	20	33	33
<u>U-acryl</u>		15	10	15	10			
<u>R 1</u>						2		
<u>R 2</u>							2	
<u>13920</u>	6	6						
<u>24000</u>					6	9	6	
<u>a</u>	3						3	
<u>e</u>			3			3		
<u>L-18</u>				6	9			
<u>17449</u>							9	

【0042】表1中の記号は下記のものを表す。

顔料

P 1：粗製銅フタロシアニン250部、塩化ナトリウム2500部およびポリエチレングリコール（東京化成社製「ポリエチレングリコール300」）160部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、3時間混練し、この混合物を2.5リットルの温水に投入し、約80°Cに加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌しスラリー状とした後、濾過、水洗を5回くりかえして塩化ナトリウムおよび溶剤を除き、次いでスプレードライをして乾燥した微細化顔料。

【0043】P 2：粗製銅フタロシアニン250部、塩化ナトリウム2500部、青色顔料分散剤（P-〔CH<sub>2</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>〕<sub>3</sub>、Pは銅フタロシアニン残基）25部および「ポリエチレングリコール300」160部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、P 1と同様にして処理した微細化顔料。

【0044】P 3：キナクリドン顔料（チバガイギー社製「シンカシアマゼンタRT-355-D」）250部、塩化ナトリウム2500部および「ポリエチレングリコール300」160部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、P 1と同様にして処理した微細化顔料。

【0045】P 4：キナクリドン顔料（チバガイギー社製「シンカシアマゼンタRT-355-D」）250部、塩化ナトリウム2500部、赤色顔料分散剤（P-〔CH<sub>2</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>〕<sub>3</sub>、Pはキナクリドン残基）10部および「ポリエチレングリコール300」160部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、P 1と同様にして処理した微細化顔料。

【0046】P 5：ベンズイミダゾロン顔料（ヘキスト社製「ホスターバーム エロー H3G」）250部、塩化ナトリウム2500部および「ポリエチレングリコール300」160部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、P 1と同様にして処理した微細化顔料。

【0047】P 6：ベンズイミダゾロン顔料（ヘキスト社製「ホスターバーム エロー H3G」）260部、塩化ナトリウム2500部、黄色顔料分散剤（P-〔CH<sub>2</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>〕<sub>3</sub>、Pはベンズダゾール残基）15部および「ポリエチレングリコール300」160部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、P 1と同様にして処理した微細化顔料。

【0048】P 7：カーボンブラック顔料（デグサ社製「Printex55」）

P 8：酸化チタン顔料（石原産業社製「CR-50」）

【0049】エチレン性二重結合を有する化合物

NVF：N-ビニルホルムアミド

TPGDA：トリプロピレングリコールジアクリレート

TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート

U-acryl：3官能ウレタンアクリレート（Akros社製「Actilane251」）

【0050】樹脂

R 1：ロジンエステル（荒川化学社製「スーパーエステル75」）

R 2：水添ロジン（荒川化学社製「エステルガム H P」）

【0051】顔料分散剤

13920：ポリエステルアミン系分散剤（ゼネカ社製「ソルスバーズ13920」）

13

24000 : 脂肪酸変性型分散剤（ゼネカ社製「ソルスバーズ24000」）

a : (P - [CH<sub>2</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])<sub>n</sub>、Pは銅フタロシアニン残基)

e : (P - [CH<sub>2</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])<sub>n</sub>、Pはベンズダゾール残基)

L-18 : ポリカルボン酸型高分子分散剤（花王社製「ホモゲノールL-18」）

エフカ49: 変性ポリアクリレート系分散剤（Efka chem\*）

表1の濃縮液

N-ビニルホルムアミド

トリプロピレンジアクリレート

ジベンタエリスルトルヘキサクリレート

ハイドロキノン

40部

30部

23部

7部

0.2部

【0054】[比較例1~4]表2に示す原料をサンドミルに入れて4時間分散行い、インクジェット用濃縮液を作製した。次いで、プロペラ型の羽根を有する攪拌機※

表2の濃縮液

トリメチロールプロパントリアクリレート

イソホロニルアクリレート

イルガキュア-907

イソプロビルチオキサントン

40部

27.7部

25.7部

6部

3部

【0055】

【表2】

	1	2	3	4
<u>P 1</u>	20			
<u>P 3</u>		20		
<u>P 5</u>			20	
<u>P 7</u>				20
<u>I BX</u>	30	30	30	30
<u>IPGDA</u>		10	10	
<u>TMPTA</u>	35	20	15	35
<u>U-acryl</u>		10	10	
<u>R 1</u>				4
<u>13920</u>	6			
<u>24000</u>		6	6	
<u>a</u>	3			3
<u>e</u>		3	3	
<u>L-18</u>		6		

\*ical社製「エフカ49」)

【0052】[実施例9~16]下記の組成をサンドミルに入れて2時間分散させた後、1μmのフィルターに濾過して記録液を調製した。このインキはビエゾヘッドを有するプリンタにて印字後、EB照射装置（加速電圧：50KV、出力密度150W/cm<sup>2</sup>の電子線）でコンベアスピード30mm/min.で照射し乾燥、硬化を行った。

【0053】

40部

30部

23部

7部

0.2部

※で、下記組成の混合物を30分混合分散後、3μmのメンプランフィルターで加圧濾過し、インクジェットインキを得た。

40部

27.7部

25.7部

6部

3部

【0056】表2中の記号は下記の意味を表す。

IBX : イソホロニルアクリレート

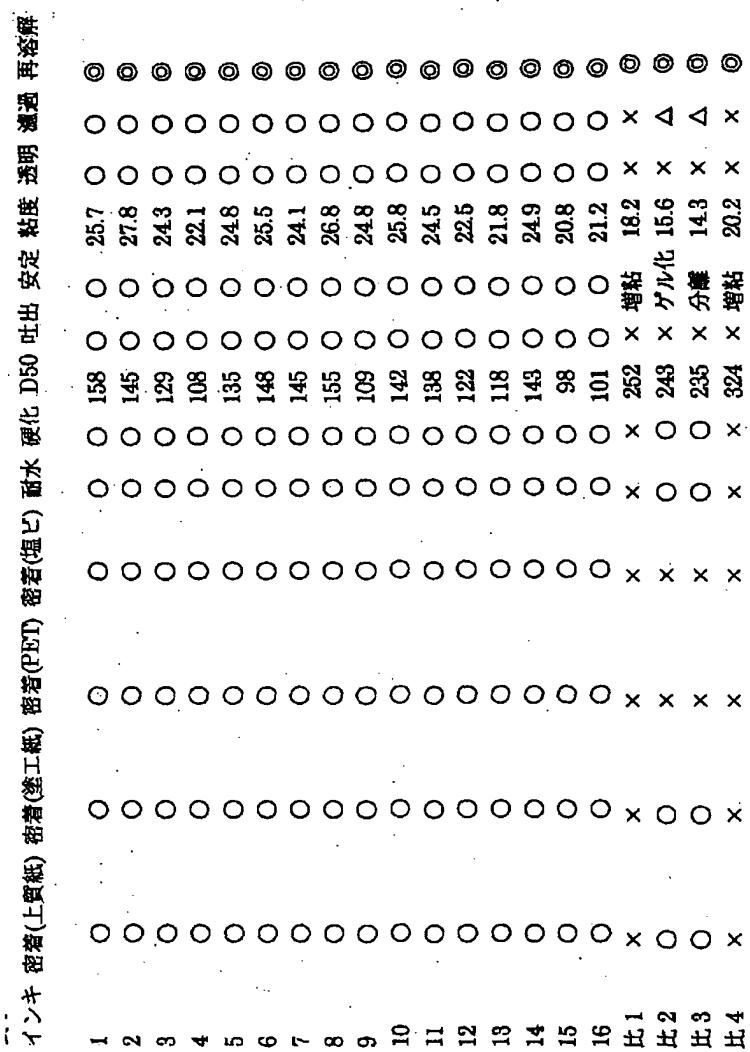
その他は表1における記号と同じ。

【0057】このインキは、ビエゾヘッドを有するプリンタにて印字後、乾燥、硬化をUV照射装置（超高圧水銀灯出力120Wにて）コンベアースピード20m/minの条件で行った。各例で得られたインキについて下

30 記評価を行った。結果を表3に示した。

【0058】

【表3】



【0059】[密着] それぞれの基材に対して印字したものと硬化後、セロハンテープによる剥離の有無を確認した。基材は、上質紙: 大昭和製紙社製「しらおい」70 kg、塗工紙: 日本製紙社製「Npi コート」73.3 kg、P E T: 三菱化学社製「ダイホイル」、塩ビ: 信越ボリマー社製「415WH-1」。

○: はがれなし。

×: はがれあり。

【0060】[耐水] 印字したものを硬化後、1分間水に浸漬した時のインキにじみの有無、インキの流れだしを目視評価した。

○: にじみ、流れだしなし。

×: にじみ、流れだしあり。

【0061】[硬化] 印字したものを硬化装置照射後、表面のインキの粘着の有無を指触確認した。20m/分の速

度での硬化装置から出たばかりの粘着性の有無を評価した。

○: 粘着性なし。

×: 粘着性あり。

【0062】[D50] インキの平均分散粒径をレーザー光散乱方式の粒度分布計（日機装社製「Microtrac UP A-100」）で測定したときの平均分散粒径。単位はnm。【吐出】インキを用いて4~10KHzの周波数変化を行うビエゾ式ヘッドを有するインクジェットプリンターで印字を行い、記録物の印字状態を目視評価した。

○: 所定位置に正確に連続印字できている。

△: 途中に欠損を生じたり、所定位置に印字されていない。

【0063】[安定] インキを50°Cで1ヶ月保存後の分散状態を目視および粘度変化により評価した。

◎：沈殿物の発生が認められず、分散粒径および粘度の変化なし。

○：沈殿物の発生が認められず、粘度の変化なし。

×：沈殿物の発生が認められる。

【0064】〔粘度〕インキの粘度をB型粘度計を用いて25°Cにて測定した。単位はmPa·s

【0065】〔透明〕インクジェット用OHPシートに1.5ミルのアブリケーターにてインキを展色した時の透明性を目視評価した。

◎：非常に良好

○：良好

×：不良

【0066】〔濾過〕インキ25mlを直径25mmφ、口径3.0μmのメンブランフィルタで濾過できるか否かを評価した。

◎：濾過できる

\*△：僅かに濾過できる

×：不良

【0067】〔再溶解〕ノズル先端部のインキをインキ中の分散媒体に浸漬したときの洗浄性を目視で評価した。

◎：完全に洗浄可能

○：ほとんど洗浄可能

×：洗浄不可能

【発明の効果】本発明により、活性エネルギー線硬化性化合物に顔料を分散したインクジェットにおいて、顔料の分散性が向上し、分散安定性およびノズルでの吐出安定性が良好なインクジェットインキを得ることができた。又、本発明のインクジェットインキにより記録した記録物は、透明性が高く、記録物の耐性に優れ、光沢に優れる。

\*

---

フロントページの続き

(72)発明者 飯田 保春  
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

Fターム(参考) 4J039 AB02 AB08 AD01 AD03 AD05  
AD07 AD08 AD10 AD11 AD14  
AD15 AD18 AD19 AD21 AD23  
AE02 AE03 AE04 AE05 AE06  
AE07 AE08 AE11 AF07 BA04  
BA13 BA16 BA30 BA35 BC07  
BC16 BC20 BC29 BC33 BC36  
BC39 BC52 BC53 BC54 BC55  
BC56 BC60 BE01 BE22 BE27  
CA06 DA02 EA04 EA10 EA15  
EA16 EA17 EA20 EA21 EA33  
EA35 EA38 EA39 EA41 EA43  
EA44 GA24